

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2832224号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月9日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月2日

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

P I

C 2 3 C 18/36

C 2 3 C 18/36

B 2 9 C 33/38

B 2 9 C 33/38

45/26

45/26

請求項の数1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平2-87537

(22) 出願日 平成2年(1990)4月3日

(65) 公開番号 特開平3-287776

(43) 公開日 平成3年(1991)12月18日

検査請求日 平成8年(1996)8月13日

(73) 特許権者 999999999

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 大塚 宗治

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 西坂 強

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 酒井 久雄

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 鈴木 光夫

埼玉県上尾市原市1333-2

(72) 発明者 佐藤 光一

埼玉県上尾市原市1333-2

(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎

審査官 山本 一正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル被覆亜鉛基金合金型の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛基金合金からなる合金の表面に直接無電解ニッケルめっきを施すに際し、有機酸ニッケル塩、次亜リン酸塩、ピロリン酸塩、リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬することを特徴とするニッケル被覆亜鉛基金合金型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は、ニッケル被覆亜鉛基金合金型の製造方法に關し、そのめっき層を緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず耐久性及び耐食性が向上するようにしたものである。

2

<従来の技術>

従来より、試作用あるいは小量生産用合金としては、亜鉛基金合金鑄造品を研磨したもの、あるいは亜鉛基金合金のブロックから削り出したものである。安価な亜鉛基金合金型が利用されている。ところで、近年の少量多品種生産の流れから例えば10,000ショット単位の生産が可能な安価な合金が要望されているが、上記亜鉛基金合金型はせいぜい硬度がHv=100~130程度であるので10,000ショット単位の生産には耐えられない。そこで、亜鉛基金合金型にニッケルめっきを施して耐久性向上させ、10,000ショット単位の生産に対応させることが試みられている。

そして、このように亜鉛基金合金型にニッケルめっきを施す場合、合金は形状が複雑で寸法も大きいので、無電解ニッケルめっき（無電解Niめっき）を採用するのが

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(2)

特許2832224

3

好適である。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、亜鉛に通常の無電解Niめっき、例えば米国サーフエスタテクノロジー社製の亜鉛ダイカスト用無電解Niめっきを施すと、微細なクラックが発生し、耐食性が不足するという問題がある。

本発明はこのような事情に鑑み、緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず、耐久性及び耐食性のあるNiめっき層を施したニッケル被覆亜鉛基合金金型の製造方法を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明にかかるニッケル被覆亜鉛基合金金型は、亜鉛基合金からなる金型の表面に直接無電解ニッケルめっきを施すに際し、有機酸ニッケル塩、次亜リン酸塩、ピロリン酸塩、リン酸及びアンモニアの他、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有する無電解ニッケルめっき液に浸漬することを特徴とする。

本発明にかかる製造方法によるニッケル被覆亜鉛基合金金型は、ニッケル被覆を直接亜鉛基合金に施してあるので従来のような被膜剥離が生じることがなく、しかも緻密でクラックの発生もないので、耐摩耗性及び耐食性の良好なものである。

なお、本発明で亜鉛基合金とは従来から試作金型用として使用されているもので、通常はZnにAl、Cu、Mg、Co等を添加したものであり、具体的にはZAS合金（商品名：Al 3.9～4.3%、Cu 2.5～3.5%、Mg 0.03～0.06、残りZn）を挙げることができる。

そして、本発明では上述した亜鉛基合金からなる金型に通常の前処理を施して水洗した後、無電解ニッケルめっきを施すが、亜鉛基合金に直接、良好で緻密な被膜を形成するために、有機酸ニッケル塩を含むめっき液を用いる。また、かかる無電解ニッケルめっき液は、有機酸ニッケル塩の他、還元剤の次亜リン酸塩と、添加剤としてのアンモニア、ピロリン酸塩及びリン酸とを含有するが、さらにクラック防止のために、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリスルホン酸ナトリウムの群から選ばれる少なくとも一種を含有している。

通常の無電解ニッケルめっき液は、ニッケル塩として硫酸ニッケル、塩化ニッケル等が用いられるが、これらは亜鉛基合金中からめっき浴中への亜鉛溶出の触媒として作用するため好ましくない。本発明では有機酸ニッケル塩を用いているので亜鉛の溶出が極力低減できる。ここで、有機酸ニッケル塩とは、辛酸ニッケル、酢酸ニッケル、乳酸ニッケル、クエン酸ニッケル等を挙げることができる。

無電解ニッケルめっき液中のNi含有量は、通常、0.05 mol/l～0.2 mol/lが好適である。これは、0.05 mol/l

4

未満ではめっき寿命が短くて実用的でなく、0.2 mol/lをこえると浴中で過剰のNiが析出して浴の自己分解等の原因となり、共に好ましくないからである。

一方、無電解ニッケルめっき液に含有される還元剤としての次亜リン酸塩としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなどが使用可能であり、その濃度はNiの含有量に対してモル比で0.7～3倍の範囲とすればよい。次亜リン酸塩のNiに対するモル比が0.7倍未満では還元剤によるNiの析出効率が低くなるので、頻りに還元剤を添加する必要があり、実用的でなく、一方、3倍をこえると還元力が強くなりすぎて浴中でNiが析出して自己分解することになり、共に好ましくない。

また、無電解ニッケルめっき液に添加するアンモニア及びピロリン酸塩は、ニッケルと弱い錯体を形成させてニッケルの安定化を図り、亜鉛基合金上へ密着性のよい緻密な被膜を形成するためのものである。

ここで、アンモニア及びピロリン酸塩の濃度の好適範囲はそれぞれ0.05～0.3 mol/lの範囲で且つニッケル塩のモル数と同等以上の範囲である。アンモニアあるいはピロリン酸塩がこの範囲より少ないと、浴の安定性が低いために浴分解が生じ易く且つ析出被膜の密着性もよくなく好ましくない。一方、上記範囲より多いとアンモニアは浴加熱の際に蒸気となって放散し易いため環境が悪くなり、又亜鉛基合金からの亜鉛の溶出量も多くなり、浴の寿命を短くし、好ましくない。

また、無電解めっき液には、アンモニア及びピロリン酸塩と共にリン酸を添加している。このリン酸は、析出するNiの結晶を微細化するように働くもので、めっき被膜の緻密化を図り、硬度の上昇さらには耐摩耗性及び耐食性を向上するものである。また、リン酸は、中性域において溶出したZnと結合して不溶性のリン酸亜鉛として沈殿するため、浴中に溶出した亜鉛の影響を大幅に減少することができる。なお、リン酸の添加量は0.01～0.1 mol/lと極微量でよい。0.01 mol/l未満では溶出した亜鉛への対応力が小さく、一方、0.1 mol/lをこえると酸としての作用が強くなり、共に好ましくない。

さらに、本発明でクラック防止のために用いるベンゼンスルホン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム又はアリスルホン酸ナトリウムは、皮膜中の応力を低減してクラックを防止すると考えられるが、0.1～10 g/lの範囲で用いるのがよい。これは、0.1 g/l未満では皮膜のクラック防止効果は顕著ではなく、また、10 g/lをこえて用いてもクラック防止効果の善い向上は見られず経済的に不利だからである。なお、これらの添加剤は二種以上混合して用いてもよい。

以上述べたような要素で構成された無電解ニッケルめっき浴で亜鉛基合金金型を処理する際の条件は、pHが8.0～10、温度が55～65℃が最適である。

pHは水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムで調整

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(3)

特許2832224

5

すればよいが、pH未調では浴から水酸化ニッケルの沈澱が生成する一方、pH10をこえるとアルカリ度が高くて亜鉛の溶解度が急激に増加するため、共に好ましくなり、また、浴温度を55℃未満とすると次亜リン酸塩の還元力が弱いため、めっきスピードが遅すぎて好ましくなく、55℃以上では浴中のアンモニアの飛散量が多くなり、浴バランスを維持することが困難となって好ましくない。

以上説明した無電解ニッケルめっき浴で処理することにより、亜鉛基合金金型に直接、緻密で密着性がよく且つクラックが発生せず、耐久性及び耐食性の良好なニッケル被膜を形成することができる。このような方法により形成されたニッケル被膜はHV≧500と鉄鋼型以上の硬度を有するものであり、又、このニッケル被膜を塩水噴霧試験に供したところ、10μの厚さで24時間経過した後にも白錆の発生は認められなかった。さらに、射出成型を想定して、300℃で2時間加熱保持した後、水中で急冷した際にも被膜の割れや剥離は生じなかった。また、25℃と50℃との間で約40秒/サイクルで高速繰り返し試験を行ったところ、1000サイクルを経過しても割れや被膜の剥離は認められなかった。

<実施例>

実施例1～12

市販の亜鉛基合金（三井金属鉱業（株）製ZAPREC）で射出成型金型を铸造し、キャビティ面及びコア面のみを残して他の不要部分をマスキングして通常の溶剤脱脂、アルカリ脱脂、酸洗、中和からなる前処理を施して水洗した。

その後、第1表～第3表に示す組成の無電解ニッケルめっき液に浸漬し、めっきを施した。なお、めっき条件も併せて第1表～第3表に示す。

このように形成しためっき被膜について、耐食性、密着性及び硬度について評価し、その結果も第1表～第3表に示す。なお、耐食性は、塩水噴霧試験を24時間実施した後の表面状態をJIS H-8502のレーティングナンバーで評価したものであり、又、被膜の密着性は、金型を300℃に加熱して2時間保持した後、水中に入れて急冷したときの被膜の割れやふくれの状態を観察したものであり、又、被膜の硬度はマイクロビッカース硬度計で荷重50gとして評価したものである。

比較例1～3

比較のため実施例と同様の金型に同様の前処理を施したのについて、クラック防止のためのアリルスルホン酸ナトリウム等の代りに、応力減少剤として知られているバラトルエンスルホアミド、ナフタレン1,3,5-トリスルホン酸ナトリウム、ナフタレン1,5-ジナトリウムスルホネイトを添加剤としてそれぞれ用い、めっきを施して実施例と同様に評価した。この結果は、第4表に示す。

第 1 表

実施例No		1	2	3	4
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩	クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni 0.1	乳酸Ni 0.2
	次亜リン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.15	K塩 0.3
	ピロリン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.1	K塩 0.2
	リン酸塩	0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア	0.3	0.2	0.1	0.2
g/l	ベンゼン スルフィン 酸Na	5.0	0.1	2.0	5.0
浴pH	9.5	8.5	9.0	9.5	
浴温度 (℃)	65	60	65	60	
めっき時間(hr)	2	3	2	2	
膜厚 (μ)	20	15	16	10	
被膜の評価	被膜状態	銀白色 光沢	銀灰色	銀白色	銀白色 光沢
	耐食性*	9.0	9.0	9.5	9.8
	密着性**	○	○	○	○
	硬度	500	480	520	500

* 耐食性の評価：塩水噴霧試験(JIS H-8502)の24hr後のレーティング値

** 密着性の評価：○ 異常なし

△ 1部分に割れ、ふくれ

× 剥離、全面割れ

第 2 表

実施例No		5	6	7	8
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩	クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni 0.1	乳酸Ni 0.2
	次亜リン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.15	K塩 0.3
	ピロリン酸塩	Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.1	K塩 0.2
	リン酸	0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア	0.3	0.2	0.1	0.2
g/l	サッカリンNa	5.0	0.1	2.0	5.0
浴pH		9.5	8.5	9.0	9.5
浴温度 (℃)		65	60	65	60
めっき時間(Hr)		2	3	2	2
膜厚 (μ)		20	15	16	10
被膜の評価	被膜状態	銀白色 光沢	銀灰色	銀白色	銀白色 光沢
	耐食性*	9.0	9.0	9.5	9.8
	密着性**	○	○	○	○

7

実施例No	5	6	7	8
硬度	520	500	530	520

*, **は第1表と同じ

第 3 表

実施例No	9	10	11	12
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩 クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.05	酢酸Ni 0.1	乳酸Ni 0.2
g/l	次亜リン酸塩 Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.15	K塩 0.3
	ピロリン酸塩 Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.1	K塩 0.2
	リン酸 0.05	0.02	0.05	0.1
	アンモニア 0.3	0.2	0.1	0.2
g/l	アリルスルホン酸Na	5.0	0.1	2.0
				5.0
浴pH	9.5	8.5	9.0	9.5
浴温度 (°C)	65	60	65	60
めっき時間(hr)	2	3	2	2
膜厚 (μ)	20	15	16	10
被膜の評価	被膜状態 銀白色 光沢	銀灰色	銀白色 光沢	銀灰色
	耐食性*	9.6	9.0	9.8
	密着性**	○	○	○
	硬度	500	490	550
			520	

*, **は第1表と同じ

第 4 表

比較例No	1	2	3
浴組成 mol/l	有機酸ニッケル塩 クエン酸Ni 0.1	ギ酸Ni 0.1	酢酸Ni 0.1
g/l	次亜リン酸塩 Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.15
	ピロリン酸塩 Na塩 0.1	Na塩 0.1	K塩 0.1
	リン酸 0.05	0.02	0.05
	アンモニア 0.3	0.2	0.2

(4)

特許2832224

8

*

比較例No	1	2	3
g/l	添加剤 パラトル エンスル ホアミド	ナフタレン 1,3,6-トリ スルホン酸 ナトリウム	ナフタレン 1,5-ジ ナトリウム スルホ ネイト
	2.0	1.0	2.0
浴pH	9.0	8.5	9.0
浴温度 (°C)	60	65	60
めっき時間(hr)	3	2	2
膜厚 (μ)	18	12	14
被膜の評価	被膜状態 銀白色	銀灰色	銀白色
	耐食性*	8.0	7.5
	密着性**	○	○
	硬度	600	580
			540

*, **は第1表と同じ

以上の結果より、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリルスルホン酸ナトリウムを用いた場合、耐食性が良好であり、つまりクラックの発生が防止されていることが認められた。なお、これらの添加剤は本発明に用いる特定の浴組成との組合せにおいて顕著な効果を示していると考えられ、また、比較例に示したように、応力減少作用を示す添加剤を用いても耐食性の著しい向上はみられなかった。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明は、特定の浴組成にベンゼンスルフィン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム及びアリルスルホン酸ナトリウムの一種以上を添加して、亜鉛基合金に直接無電解ニッケルめっき被膜を施しているもので、その被膜は緻密でクラックのないものであり、耐久性、耐食性、耐摩耗性に優れ、密着性も良好である。したがって、10,000ショット単位の射出成形にも充分耐えうる亜鉛基合金金型を提供することができる。

40

*

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, D.B.名)

C23C 18/36

[Detailed Description of the Invention]

<Field of the Invention> It is precise, and adhesion is good, a crack does not generate the plating layer, but it is made for endurance and corrosion resistance of this invention to improve about the manufacture approach of nickel covering zinc base alloy metal mold.

<Prior art> the former -- the object for a prototype, or small amount production -- public funds -- the cheap zinc base alloy metal mold which it begins to delete from the block of the thing which polished the zinc base alloy cast, or a zinc base alloy as a mold is used. By the way, although the cheap metal mold which can produce for example, a 10,000-shot unit is demanded from the flow of little multiproduct production in recent years, since a degree of hardness is about Hv=100-130 at most, the above-mentioned zinc base alloy metal mold cannot be borne at production of a 10,000-shot unit. Then, zinc base alloy metal mold is made to perform and carry out improvement in endurance of the nickel plating, and making it correspond to production of a 10,000-shot unit is tried. And when performing nickel plating to zinc base alloy metal mold in this way, since a dimension is also large, it is suitable [the configuration of metal mold is complicated, and] to adopt non-electrolyzed nickel plating (non-electrolyzed nickel plating).

<Object of the Invention> However, when the usual non-electrolyzed nickel plating by the U.S. surface technology company, for example, non-electrolyzed nickel plating for zinc die casting, is performed to zinc, a detailed crack occurs and there is a problem that corrosion resistance runs short. In view of such a situation, it is precise, and adhesion is good, a crack does not generate this invention, but it aims at offering the manufacture approach of nickel covering zinc base alloy metal mold of having given nickel plating layer with endurance and corrosion resistance.

<The means for solving a technical problem> The nickel covering zinc base alloy metal mold concerning this invention which attains said purpose is faced performing direct non-

electrolyzed nickel plating to the front face of the metal mold which consists of a zinc base alloy, and is characterized by being immersed in the non-electrolyzed nickel-plating liquid which is chosen from the group of benzenesulfinic acid sodium besides organic-acid nickel salt, hypophosphite, a pyrophosphate, a phosphoric acid, and ammonia, saccharin sodium, and sodium allylsulfonate and which contains a kind at least.

Since nickel covering is given to the direct zinc base alloy, decortication like before does not arise, moreover it is precise, and since there is also no generating of a crack, abrasion resistance and the corrosion resistance of the nickel covering zinc base alloy metal mold by the manufacture approach concerning this invention are good. In addition, the zinc base alloy is used as an object for prototype metal mold from the former by this invention, aluminum, Cu, Mg, Co, etc. can usually be added to Zn, and a zinc-alloys-for-stamping alloy (trade name: 3.9 - 4.3% of aluminum, 2.5 - 3.5% of Cu(s), Mg 0.03 to 0.06, the remaining Zn) can specifically be mentioned.

And in this invention, after performing and rinsing the usual pretreatment to the metal mold which consists of a zinc base alloy mentioned above, non-electrolyzed nickel plating is performed, but in order to form a good and directly precise coat in a zinc base alloy, the plating liquid containing organic-acid nickel salt is used. Moreover, although this non-electrolyzed nickel-plating liquid contains the hypophosphite of a reducing agent besides organic-acid nickel salt, and the ammonia, pyrophosphate and phosphoric acid as an additive, it contains a kind further as being chosen out of the group of benzenesulfinic acid sodium, saccharin sodium, and sodium allylsulfonate for crack prevention as it is few.

Although, as for usual non-electrolyzed nickel-plating liquid, a nickel sulfate, a nickel chloride, etc. are used as nickel salt, these are not desirable in order to act as a catalyst of the zinc elution of the under [a plating bath] out of a zinc base alloy. In this invention, since organic-acid nickel salt is used, zincky elution can decrease as much as possible. Here, with organic-acid nickel salt, formic-acid nickel, nickel acetate, lactic-acid nickel, citric-acid nickel, etc. can be mentioned.

0.05mol/** - 0.2 mols / ** is usually suitable for nickel content in non-electrolyzed nickel-plating liquid. This is because superfluous nickel deposits in a bath, and it becomes causes, such as an autolysis of a bath, and is not [both] desirable at under 0.05

mols / **, if a plating life is short, is not practical and surpasses 0.2 mols / **.

What is necessary is on the other hand, for hypophosphorous acid, sodium hypophosphite, a hypophosphorous acid potassium, etc. to be usable, and just to let the concentration be the 0.7 to 3 times as many range as this by the mole ratio to the content of nickel as hypophosphite as a reducing agent contained in non-electrolyzed nickel-plating liquid. Since the deposit effectiveness of nickel according [the mole ratio to nickel of hypophosphite] to a reducing agent becomes low in less than 0.7 times, it is necessary to add a reducing agent frequently, if it is not practical and 3 times are surpassed on the other hand, reducing power will become strong too much, and in a bath, nickel will deposit, and it will autolyze, and is not [both] desirable.

Moreover, the ammonia and the pyrophosphate which are added in non-electrolyzed nickel-plating liquid are for making nickel and a weak complex form, attaining stabilization of nickel and forming the good precise coat of adhesion in up to a zinc base alloy.

Here, the optimum range of the concentration of ammonia and a pyrophosphate is the range of 0.05-0.3 mols / **, respectively, and is range more than the mol number and EQC of nickel salt. If there is less ammonia or pyrophosphate than this range, since the stability of a bath is low, it is not [that it is easy to produce bath decomposition] desirable with the not sufficient adhesion of a deposit coat, either.

On the other hand, if [than the above-mentioned range] more, since it becomes a steam in the case of bath heating and is easy to diffuse, an environment worsens, and the elution volume of ammonia of the zinc from a zinc base alloy also increases, it shortens the life of a bath, and is not desirable.

Moreover, in nonelectrolytic plating liquid, the phosphoric acid is added with ammonia and a pyrophosphate. This phosphoric acid works so that the crystal of nickel which deposits may be made detailed, it attains eburation of a plating coat, and improves abrasion resistance and corrosion resistance to the rise pan of a degree of hardness.

Moreover, since it combines with Zn eluted in the neutral region and a phosphoric acid precipitates as insoluble phosphoric-acid zinc, they can decrease in number the effect of the zinc eluted during the bath sharply. In addition, the addition of a phosphoric acid is good at 0.01-0.1 mols / **, and ultralow volume. The correspondence force to the eluted

zinc is small, and if 0.1 mols / ** is surpassed on the other hand, the operation as an acid becomes strong and it is not [both] desirable at under 0.01 mols / **.

Furthermore, although it is thought that the benzenesulfinic acid sodium, saccharin sodium, or sodium allylsulfonate used by this invention for crack prevention reduces the stress in a coat, and prevents a crack, it is good to use in the range of 0.1-10g /

**. It is because the remarkable improvement in the crack prevention effectiveness is not found but is economically disadvantageous, even if this is not remarkable, and it has the crack prevention effectiveness [good] for a coat for 10g / ** and it uses it by under 0.1g / **. In addition, two or more sorts may be mixed and these additives may be used.

8.0-10, and temperature have [the conditions at the time of processing zinc base alloy metal mold by the non-electrolyzed nickel-plating bath which consisted of elements which were described above / pH] optimal 55-65 degrees C. since alkalinity will be high and zincky solubility will increase rapidly, if pH10 is surpassed while precipitation of nickel hydroxide generates from a bath by less than eight pH although what is necessary is just to adjust pH by the potassium hydroxide or the sodium hydroxide -- both -- being desirable .

Moreover, if whenever [bath temperature] is made into less than 55 degrees C, since the reducing power of hypophosphite is weak, plating speed is too slow, and it becomes [the amount of scattering of the ammonia under bath increasing above 65 degrees C, and maintaining bath balance] difficult and is not desirable preferably.

By processing by the non-electrolyzed nickel-plating bath explained above, directly, it is precise, and adhesion is good, a crack does not occur in zinc base alloy metal mold, but the good nickel coat of endurance and corrosion resistance can be formed in it. When the nickel coat formed by such approach has a degree of hardness more than $H_v \geq 500$ and a steel mold and the salt spray test was presented [and] with this nickel coat, even after 24 hours passed by the thickness of 10micro, generating of white rust was not accepted.

Furthermore, after carrying out heating maintenance at 300 degrees C for 2 hours supposing injection molding, also when it quenched underwater, neither the crack of a coat nor exfoliation was produced. Moreover, when the high-speed repeat trial was performed in about 40 seconds/the cycle between 250 degrees C and 50 degrees C, even if it went through 1000 cycle, exfoliation of a crack or a coat was not accepted.

< fruit ** Example > examples 1-12 Injection molding metal mold was cast in the commercial zinc base alloy (ZAPREC by Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd.), and pretreatment which leaves only a cavity side and a core side, masks other garbages, and consists of the usual bath liquid cleaning, alkaline degreasing, acid washing, and neutralization was performed and rinsed. Then, it galvanized by being immersed in the non-electrolyzed nickel-plating liquid of the presentation shown in the 1st table - the 3rd table. In addition, plating conditions are also collectively shown in the 1st table - the 3rd table.

Thus, about the formed plating coat, it evaluates about corrosion resistance, adhesion, and a degree of hardness, and the result is also shown in the 1st table - the 3rd table. In addition, after corrosion resistance's evaluating the surface state after carrying out a salt spray test for 24 hours by the rating number of JIS H-8502, and the adhesion of a coat heating metal mold at 300 degrees C and holding for 2 hours, the crack of the coat when putting in underwater and quenching and the condition of a blister are observed, and the degree of hardness of a coat is evaluated as 50g of loads with a micro Vickers hardness plan.

Examples 1-3 of a comparison About what performed the same pretreatment as the same metal mold as an example for the comparison, using respectively the PARATORU en sulfo amide known as a stress reducer instead of and naphthalene 1 and 3, such as sodium allylsulfonate for crack prevention, 6-Tori sulfonic-acid sodium, naphthalene 1, and 5-disodium sulfonate as an additive, it galvanized and was similarly estimated as the example. This result is shown in the 4th table.

From the above result, when benzenesulfinic acid sodium, saccharin sodium, and sodium allylsulfonate are used, corrosion resistance is good, that is, it was admitted that generating of a crack was prevented. In addition, as it was thought that these additives showed remarkable effectiveness in combination with specific ***** used for this invention and it was shown in the example of a comparison, even if it used the additive in which a stress reduction operation is shown, corrosion resistance remarkable improvement was not found.

<Effect of the invention> Since this invention added more than a kind of benzenesulfinic acid sodium, saccharin sodium, and sodium allylsulfonate to specific ***** and the direct non-electrolyzed nickel-plating coat is given to the zinc base alloy as explained above, it is precise, and the coat does not have a crack, and is excellent in endurance, corrosion resistance, and abrasion resistance, and its adhesion is also good. Therefore, the zinc base alloy metal mold which can also bear injection molding of a 10,000-shot unit enough can be offered.

[Translation done.]

Partial English Translation of Laid-Open Patent Publication
No. 52-115749

(Published on September 28, 1977)

Japanese Patent Application No. 51-32487

(Filed on March 26, 1976)

Title: HIGH CORROSION RESISTANT RAIL

Applicant: NIPPON STEEL CORPORATION.

[Page 2, last line of upper left block, through line 5 of upper right block.]

The present invention is a high corrosion resistant rail, wherein a Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo or Fe-Cr-Ni-Mo alloy diffusion layer is formed at a thickness of $5\ \mu$ to $1000\ \mu$ on the entire surface of the rail, with the exception of the top face and side surfaces of the head portion of the rail.

[Page 2, last line of upper right block, through last line of lower left block.]

The alloy diffusion layer is made of a Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo or Fe-Cr-Ni-Mo alloy. A Fe-Cr alloy diffusion layer is formed from the same components as so-called stainless steel, having extremely high corrosion resistance to corrosive environments associated with seawater. Although the corrosion resistance of a Fe-Ni alloy diffusion layer is slightly inferior to that of the Fe-Cr alloy diffusion layer, it provides an alloy diffusion layer having durability in environments associated with seawater.

A Fe-Cr-Ni alloy diffusion layer is formed from the same components as so-called austenite stainless steel, and can be expected to provide corrosion resistance even

THIS PAGE BLANK (USPTO)

greater than that of Fe-Cr. Even further, Fe-Cr-Mo or Fe-Cr-Ni-Mo alloys, which contain in addition Mo, are capable of increasing pitting corrosion resistance as a result of the enhanced pitting corrosion resistance effect of Mo.

Although the alloy diffusion layer thickness is a vital factor directly effecting the diffusion layer composition as well as corrosion resistance, when the thickness is less than $5\ \mu$, since defective portions in the layer are produced and thus sufficient corrosion resistance cannot be obtained, $5\ \mu$ is taken as the lower limit. Any effect of improvement in corrosion resistance when the thickness is made in excess of $1000\ \mu$ shows little difference from that of $1000\ \mu$ and below, yet requires lengthening the manufacturing time and also invites increases in production costs, and therefore, $1000\ \mu$ is taken as the upper limit.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)